

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-62301

(43) 公開日 平成7年(1995)3月7日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 J 7/02	J H T			
	J J P			
	J J V			

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号	特願平5-211187	(71) 出願人	000004455 日立化成工業株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号
(22) 出願日	平成5年(1993)8月26日	(72) 発明者	菊池 隆 茨城県下館市大字五所宮1150番地 日立化成工業株式会社五所宮工場内
		(72) 発明者	土橋 明彦 茨城県下館市大字五所宮1150番地 日立化成工業株式会社五所宮工場内
		(72) 発明者	檜森 宏次 茨城県下館市大字五所宮1150番地 日立化成工業株式会社五所宮工場内
		(74) 代理人	弁理士 廣瀬 章

(54) 【発明の名称】 粘着フィルム

(57) 【要約】

【目的】 ポリイソブチレン単体又はポリイソブチレンにイソブレンを少量共重合させて得られるブチルゴムを主成分とする粘着剤と、軟質塩化ビニル系樹脂のように極性の高い支持体との密着性を改善する。

【構成】 軟質塩化ビニル系樹脂フィルムからなる支持体、支持体上に形成され、0.1～10重量%の官能基を有する反応性エチレン-酢酸ビニル共重合体10～95重量%とエチレン-酢酸ビニル共重合体90～5重量%とからなる配合物100重量部に対し架橋剤0.1～10重量部からなる下塗り剤層、及び、下塗り剤層上に形成され、ポリイソブチレン又はブチルゴムを主成分とする粘着剤層からなる粘着フィルム。

1

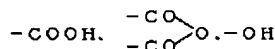
## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 軟質塩化ビニル系樹脂フィルムからなる支持体、支持体上に形成され、0.1～10重量%の官能基を有する反応性エチレン-酢酸ビニル共重合体10～95重量%とエチレン-酢酸ビニル共重合体90～5重量%とからなる配合物100重量部に対し架橋剤0.1～10重量部からなる下塗り剤層、及び、下塗り剤層上に形成され、ポリイソブチレン又はブチルゴムを主成分とする粘着剤層からなる粘着フィルム。

【請求項2】 架橋剤が多官能イソシアネートである請求項1記載の粘着フィルム。

【請求項3】 反応性エチレン-酢酸ビニル共重合体の官能基が、

## 【化1】



である請求項1又は2記載の粘着フィルム。

【請求項4】 官能基を有する反応性エチレン-酢酸ビニル共重合体及びエチレン-酢酸ビニル共重合体の酢酸ビニル含有量が5～50重量%である請求項1、2又は3記載の粘着フィルム。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ポリイソブチレン又はブチルゴムを主成分とする粘着剤と軟質塩化ビニル系樹脂フィルムからなる支持体との密着性を改良させた粘着フィルムに関する。

## 【0002】

【従来の技術】アルミニウム、ステンレス等の金属板、アクリル、ポリカーボネート等の樹脂板、ガラス板及びこれらの塗装板等の表面を、加工時、輸送時及び保管時においての傷の発生、汚れの付着等から保護するため、軟質塩化ビニル系又はポリオレフィン系樹脂フィルムを支持体とし、その片面に粘着剤を設けた粘着フィルムが使用されている。

【0003】なかでも、軟質塩化ビニル系樹脂フィルムを支持体とする粘着フィルムは、曲面追従性に優れているため、柔軟性のあるフィルムやシートのような被着体、局面や凹凸のある被着体に対してひろく用いられている。このような軟質塩化ビニル系樹脂フィルムを支持体とする粘着フィルムに用いられている粘着剤としては、アクリル酸エステル共重合体、天然ゴムを主成分とする粘着剤が挙げられる。

【0004】アクリル酸エステル共重合体を主成分とする粘着剤は、それ自身極性が高いため粘着フィルム貼り付け後の接着力の経時上昇が大きい、有機溶剤や可塑剤といった低分子量物を多く含む被着体に貼り付けると低分子量物により粘着剤の凝集力が低下し、粘着フィルムを被着体から剥がしたときに、糊残りするといった問題が生じる。

2

【0005】天然ゴムを主成分とする粘着剤も、その構成上粘着性を付与するため粘着付与剤を配合しているため、有機溶剤や可塑剤といった低分子量物を多く含む被着体に貼り付けると、糊残りするといった問題が生じる。

【0006】そこで、ポリイソブチレン単体又はポリイソブチレンにイソブレンを少量共重合させて得られるブチルゴムを主成分とする粘着剤が用いられるようになっている。ポリイソブチレン単体又はポリイソブチレンにイソブレンを少量共重合させて得られるブチルゴムを主成分とする粘着剤は、その分子構造上極めて極性が低いいため、粘着フィルム貼り付け後の接着力の経時変化が少ない、有機溶剤や可塑剤といった低分子量物を多量に含む被着体に貼り付けても低分子量物の粘着剤への移行が少なく、凝集力低下が起こりにくい。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかし、ポリイソブチレン単体又はポリイソブチレンにイソブレンを少量共重合させて得られるブチルゴムを主成分とする粘着剤は、軟質塩化ビニル系樹脂のように極性の高い支持体との密着性が悪い。本発明は、ポリイソブチレン単体又はポリイソブチレンにイソブレンを少量共重合させて得られるブチルゴムを主成分とする粘着剤と、軟質塩化ビニル系樹脂のように極性の高い支持体との密着性を改善することを目的とする。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】即ち本発明は、軟質塩化ビニル系樹脂フィルムからなる支持体に、0.1～20重量%の官能基を有する反応性エチレン-酢酸ビニル共重合体10～95重量%とエチレン-酢酸ビニル共重合体90～5重量%とからなる配合物100重量部に対し架橋剤0.1～10重量部を配合してなる下塗り剤層及び、ポリイソブチレン又はブチルゴムを主成分とする粘着剤層を形成してなる粘着フィルムに関する。

【0009】支持体として用いられる軟質塩化ビニル系樹脂フィルムとは、柔軟性を与える可塑剤を含有している塩化ビニル樹脂フィルム、塩化ビニルと可塑性を与える成分と共重合した樹脂のフィルム、あるいは塩化ビニル樹脂と他の樹脂をブレンドした樹脂のフィルムがあげられる。支持体の厚さは、特に制限はないが、約50～300μmのものが好適である。支持体に耐候性、耐熱性、加工性及び作業性を付与又は向上させる必要があるときは、酸化防止剤、紫外線吸収剤、滑剤等を必要により添加する。

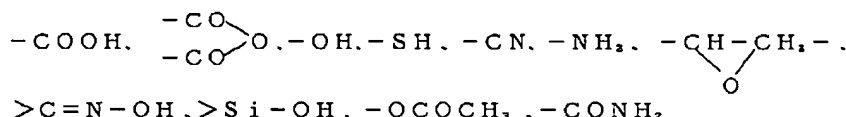
【0010】可塑剤としては特に制限されるものではなく、例えばジエチルフタレート、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、ジ-2-エチルヘキシルフタレートのようなフタル酸エステル類、ジ-2-エチルヘキシルセバケート、ジブチルセバケートのようなセバシン酸エステル類、ジ-2-エチルヘキシルアゼレート、ジ

3

イソオクチルアゼレート、ジブチルアゼレートのようなアゼライン酸エステル類、トリ-（2-エチルヘキシル）トリメリテート、トリイソデシルトリメリテートのようなトリメリット酸エステル類、ジ-（2-エチルヘキシル）アジペート、ジイソデシルアジペート、ジブチルアジペートのようなアジピン酸エステル類、トリクレジルフォスフェート、トリキシレニルフォスフェートのようないリン酸エステル類、エポキシ化大豆油、エポキシ化ヒマシ油、エポキシ化アマニ油のようなエポキシ化脂肪酸エステル類、セバシン酸、アゼライン酸、フタル酸系のポリエステル類、液状ウレタン樹脂等が挙げられる。

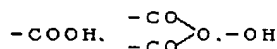
【0011】粘着剤の主成分として用いられるポリイソブチレンとはイソブチレンの重合体であり、ブチルゴムとはイソブチレンとイソプレンとの共重合体である。それぞれカルボン酸基、水酸基等の官能基を持ったモノマーを共重合させたり、塩素化、臭素化したものでもよい。また、粘着性、耐候性等を改良するため粘着付与 \*

$-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{CONH}-$ 、ハロゲン原子、 $-\text{SO}_2\text{Cl}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、



といった官能基が好適に用いられる。特に、イソシアネート化合物と反応性の良い、

【化3】



といった官能基が更に好適に用いられる。

【0015】エチレン-酢酸ビニル共重合体及び反応性エチレン-酢酸ビニル共重合体の酢酸ビニル含有量はいずれも5～50重量%が好ましい。5重量%より少ないと支持体-下塗り剤間の密着力低下、結晶性が高くなることによる作業性の低下を招き、50重量%を超えると粘着剤-下塗り剤間の密着力低下を招く。

【0016】下塗り剤は、官能基を有する反応性エチレン-酢酸ビニル共重合体10～95重量%とエチレン-酢酸ビニル共重合体90～5重量%との混合系で用いられる。官能基を有する反応性エチレン-酢酸ビニル共重合体が10重量%より少ないと支持体-下塗り剤間の密着力低下を招く。また、エチレン-酢酸ビニル共重合体が5重量%より少ないと粘着剤-下塗り剤間の密着力低下を招く。

【0017】下塗り剤に添加する架橋剤としては、硫黄化合物、過酸化物、金属酸化物、多官能アミン、キノンジオキシム、メチロール樹脂、塩素化合物、アゾ化合物、イソシアネート化合物、有機ケイ素化合物等が挙げられる。好ましくは、高反応性の多官能イソシアネート化合物が用いられ、更に好ましくは、3官能の芳香族イ

4

\*剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤等を添加しても構わない。

【0012】下塗り剤に用いられる官能基を有するエチレン-酢酸ビニル共重合体とは、エチレンと酢酸ビニルを共重合する際、架橋剤と反応する官能基を持つモノマーを全モノマー成分に対して仕込量で0.1～20重量%添加して共重合させて得られた共重合体、又は、エチレン-酢酸エチル共重合体中に架橋剤と反応する官能基を化学的に導入したもの等が挙げられる。

【0013】この官能基は架橋剤と反応することにより下塗り剤自身の凝集力を向上させ、支持体との高密着性を確保する目的で共重合体中に付与している。そのため、官能基量が0.1重量%より少ないと下塗り剤の凝集力、支持体との密着力の低下を招き、また20重量%を超えると下塗り剤の極性が高くなり粘着剤との密着力の低下を招く。

【0014】この官能基としては、

【化2】

ソシアネート化合物が用いられる。

【0018】下塗り剤に添加する架橋剤量は、官能基を有する反応性エチレン-酢酸ビニル共重合体とエチレン-酢酸ビニル共重合体からなる配合物100重量部に対し、0.1～10重量部で用いられる。架橋剤添加量が0.1重量部より少ないと下塗り剤の凝集力の低下を招き、10重量部を超えると下塗り剤-支持体間の密着力低下を招く。

【0019】

【作用】本発明の粘着フィルムの技術的ポイントは、ポリイソブチレン、ブチルゴムを主成分とする粘着剤と軟質塩化ビニル系樹脂フィルムとの顕著な密着力を発現させることである。このために、官能基を有する反応性エチレン-酢酸ビニル共重合体10～95重量%とエチレン-酢酸ビニル共重合体90～5重量%とからなる配合物100重量部に対し架橋剤0.1～10重量部を配合してなる下塗り剤を用いることにより十分な密着力を得ることができる。下塗り剤層は、官能基があるため、軟質塩化ビニル系樹脂と親和性がよく、ポリエチレン骨格があるために粘着剤とも親和性がよい。

【0020】ポリイソブチレン、ブチルゴムを主成分とする粘着剤は、極性が低く化学的に安定な構造のため接着力が上昇しにくく、溶剤や可塑剤等の低分子量物に犯されにくいといった良好な特性を有しているが、そのため極性の高い塩化ビニル系樹脂フィルムとの密着性に劣り活用できなかった。

## 【0021】

【実施例】以下実施例により具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

## 実施例

エチレン-酢酸ビニル共重合体（三井デュポンポリケミカル株式会社製EV-45X、VA%=45）50部、反応性エチレン-酢酸ビニル共重合体（三井デュポンポリケミカル株式会社製HPR VR-105無水マレイン酸1%変性、VA%=46）50部、3官能芳香族イソシアネート（日本ポリウレタン株式会社製コロネートL）1部からなる組成物の1重量%トルエン溶液からなる下塗り剤溶液を、厚さ100 $\mu$ mのDOP（ジオクチルフタレート）40重量%を含有する軟質塩化ビニル樹脂フィルムに、乾燥後の厚さが0.1 $\mu$ mとなるように塗布乾燥し、下塗り剤層を形成し、その上に、ポリイソブチレン（トーネックス株式会社製ビスタネックスMML-100）を厚さが5 $\mu$ mになるように塗布して粘着フィルムを作製した。

## 【0022】比較例1

下塗り剤を用いない他は、実施例1と同様に作製した。

## 【0023】比較例2

下塗り剤にエチレン-酢酸ビニル共重合体（三井デュポンポリケミカル株式会社製EV-550、VA%=28）の1重量%トルエン溶液からなる下塗り剤溶液を用いた以外は、実施例と同様に作製した。

## 【0024】比較例3

\*下塗り剤に添加した3官能イソシアネート化合物を除いた以外、実施例1と同様にして粘着フィルムを作製した。

## 【0025】比較例4

ブチルアクリレート85部、アクリロニトリル10部、ヒドロキシエチルメタクリレート5部を触媒存在下でバール重合し得られたアクリル酸エステル共重合体100部に3官能芳香族イソシアネート（日本ポリウレタン株式会社製コロネートL）3部を配合してなる粘着剤を、厚さ100 $\mu$ mのDOP（ジオクチルフタレート）40重量部を含有する軟質塩化ビニル樹脂フィルムに厚さ5 $\mu$ mになるように塗布乾燥した粘着フィルムを作製した。

【0026】軟質塩化ビニル樹脂シート上に、ポリエステル樹脂系インクをスクリーン印刷し、45℃で90分乾燥後12時間室温に放置してから、実施例及び各比較例で得られた粘着フィルムをロールで貼り付けた。そして、剥離速度200mm/分、剥離角度90度で剥離し、このときの抵抗値を測定した。その結果を表1に示す。表中、初期接着力は、粘着フィルムを貼り付けて30分間室温に放置した後に、また、経時後接着力は、粘着フィルムを貼り付けた試験片を80℃に24時間保持した後、30分間室温に放置した後に測定したものである。

## 【0027】

## 【表1】

項 目	初期接着力	経時後の接着力
実施例	1.8	2.1
比較例1	—*	—*
比較例2	1.8	—*
比較例3	1.9	—*
比較例4	1.5	3.5 **
単位：N/25mm		
*：粘着剤と支持体の密着力不足による粘着剤全面転着		
**：粘着剤の凝集破壊による粘着剤転着		

【0028】本発明によれば、ポリイソブチレン、ブチルゴムを主成分とする粘着剤と、極性の高い塩化ビニル系樹脂フィルムのような支持体との密着性を改善し、耐

溶剤性、耐可塑剤性、曲面追従性に優れている、ポリイソブチレン、ブチルゴムを主成分とする粘着剤の特性をいかした粘着フィルムを得ることができる。